



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 25 594 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 11 D 3/37**

⑲ Aktenzeichen: 102 25 594.6  
⑳ Anmeldetag: 7. 6. 2002  
㉔ Offenlegungstag: 18. 12. 2003

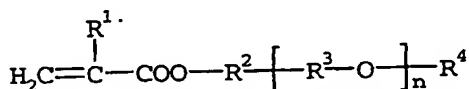
DE 102 25 594 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Baum, Pia, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Michl,  
Kathrin, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE; Weingart,  
Franz, Dr., 69469 Weinheim, DE; Nied, Stephan,  
67374 Hanhofen, DE; Brodt, Gregor, Dr., 64646  
Heppenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren als Zusatz in Wasch- und Reinigungsmitteln
- ⑤⑦ Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die
- (a) 50 bis 93 Mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,
  - (b) 5 bis 30 Mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure
- und
- (c) 2 bis 20 Mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;  
R<sup>2</sup> eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;  
R<sup>3</sup> gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste;  
R<sup>4</sup> unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;  
n 3 bis 50,  
statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten,  
als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

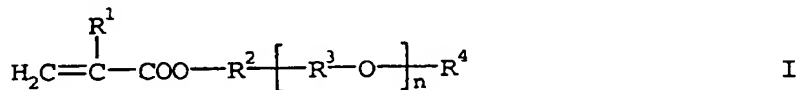
DE 102 25 594 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die

- 5 (a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,  
(b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure

und

- 10 (c) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel I



15 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;  
R<sup>2</sup> eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen;  
R<sup>3</sup> gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenreste;  
20 R<sup>4</sup> unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;  
n 3 bis 50,

statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0002] Außerdem betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel, welche diese Copolymere als belagsinhibierenden Zusatz enthalten.

25 [0003] Bei der maschinellen Geschirrspülreinigung soll das Spülgut in rückstandsfrei gereinigtem Zustand mit makellos glänzender Oberfläche anfallen, wofür üblicherweise ein Reiniger, ein Klarspüler und Regeneriersalz zur Wasserenthärtung eingesetzt werden müssen.

[0004] Die im Markt eingeführten sogenannten "2in1"-Geschirreiniger enthalten neben dem Reiniger zur Entfernung der Anschmutzungen auf dem Spülgut integrierte Klarspültenside, die während des Klarspül- und Trocknungsgang für einen flächigen Wasserablauf auf dem Spülgut sorgen und so Kalk- und Wasserflecken verhindern. Das Nachfüllen eines Klarspülers ist bei Verwendung dieser Produkten bereits nicht mehr erforderlich.

[0005] Moderne maschinelle Geschirreiniger, "3in1"-Reiniger, sollen die drei Funktionen des Reinigens, des Klarspülens und der Wasserenthärtung in einer einzigen Reinigerformulierung vereinen, so daß für den Verbraucher auch das Nachfüllen von Salz bei Wasserhärten von 1 bis 3 überflüssig wird. Zur Bindung der härtebildenden Calcium- und Magnesiumionen wird diesen Reinigern üblicherweise Natriumtripolyphosphat zugesetzt. Hieraus resultieren aber wiederum Calcium- und Magnesiumphosphatbeläge auf dem Spülgut.

[0006] In der EP-A-324 568 werden wasserlösliche Copolymere für Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, die durch Polymerisation von Acrylsäure, Methacrylsäure und Alkoxypolyethylenglykolmethacrylaten, die einen langkettigen Alkoxyrest und/oder einen langkettigen Polyethylenglykolblock aufweisen, in Gegenwart von Isopropanol erhalten werden. Der Alkoxypolyethylenglykolmethacrylatanteil dieser Copolymere liegt bei < 1 mol-%.

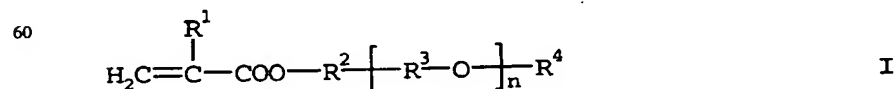
[0007] Nach der JP-A-1991/185184 können Copolymere auf der Basis mindestens eines Monomers aus der Gruppe Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure und eines gegebenenfalls methoxy- oder ethoxylierten Polyethylenglykol(meth)acrylats als weiteres Monomer, die ein mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 1 000 bis 10 000 aufweisen, für das Entschlichten, Reinigen, Bleichen und Färben von natürlichen und synthetischen Fasen eingesetzt werden. Im einzelnen offenbart werden Copolymere von Acrylsäure und Methoxypolyethylenglykolmethacrylat.

[0008] In der JP-A-2000/24691 werden Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren und Polyalkylenoxideinheiten enthaltenden Monomeren mit mittleren Molekulargewichten M<sub>w</sub> von > 50 000 bis 3 000 000 als Mittel gegen insbesondere auf Silikaten basierenden Kesselstein in Wasserkreisläufen, z. B. Kühlsystemen, beschrieben. Im einzelnen offenbart sind wiederum nur Copolymere von Acrylsäure und Methoxypolyethylenglykolmethacrylat.

50 [0009] Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, den oben geschilderten Problemen abzuweichen und ein Additiv bereitzustellen, das vorteilhaft vor allem auch in Multifunktionsreinigern eingesetzt werden kann und dabei insbesondere eine belagsinhibierende Wirkung zeigt.

[0010] Demgemäß wurde die Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die

- 55 (a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,  
(b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure und  
(c) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel I



60 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 65 R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;  
R<sup>2</sup> eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen;  
R<sup>3</sup> gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenreste;  
R<sup>4</sup> unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

n 3 bis 50,

statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln gefunden.

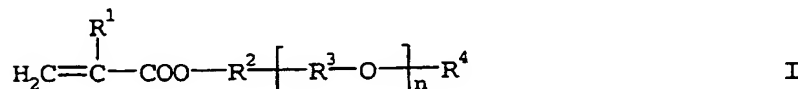
[0011] Weiterhin wurden Wasch- und Reinigungsmittel gefunden, welche die Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymere als belagsinhibierenden Zusatz enthalten.

[0012] Die Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymere enthalten als einpolymerisierte Komponenten (a) und (b) Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und/oder wasserlösliche Salze dieser Säuren, insbesondere die Alkalimetallsalze, wie Kalium- und vor allem Natriumsalze, und Ammoniumsalze.

[0013] Der Anteil Acrylsäure (a) an den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren beträgt 50 bis 93 mol-%, bevorzugt 65 bis 85 mol-% und besonders bevorzugt 65 bis 75 mol-%.

[0014] Methacrylsäure (b) ist in den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren zu 5 bis 30 mol-%, vorzugsweise zu 10 bis 25 mol-% und vor allem zu 15 bis 25 mol-% enthalten.

[0015] Die Copolymere enthalten als Komponente (c) nichtionische Monomere der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder bevorzugt Methyl;

R<sup>2</sup> unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen oder bevorzugt eine chemische Bindung;

R<sup>3</sup> gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenreste, vor allem C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylenreste, insbesondere Ethylen;

R<sup>4</sup> unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl;

n 3 bis 50, bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30.

[0016] Als besonders geeignete Beispiele für die Monomere II seien genannt: Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolybutylenglykol(meth)acrylat, Methoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolybutylenglykol(meth)acrylat und Ethoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, wobei Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat und Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat bevorzugt sind und Methoxypolyethylenglykolmethacrylat besonders bevorzugt ist.

[0017] Die Polyalkylenglykole enthalten dabei 3 bis 50, insbesondere 5 bis 40 und vor allem 10 bis 30 Alkylenoxideinheiten.

[0018] Der Anteil der nichtionischen Monomere (c) an den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren beträgt 2 bis 20 mol-%, vorzugsweise 5 bis 15 mol-% und vor allem 5 bis 10 mol-%.

[0019] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere haben in der Regel ein mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 3 000 bis 50 000, bevorzugt von 10 000 bis 30 000 und besonders bevorzugt von 15 000 bis 25 000.

[0020] Der K-Wert der Copolymere liegt üblicherweise bei 15 bis 40, insbesondere bei 20 bis 35, vor allem bei 27 bis 30 (gemessen in 1 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 25°C, nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 (1932)).

[0021] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere können durch radikalische Polymerisation der Monomere hergestellt werden. Dabei kann nach allen bekannten radikalischen Polymerisationsverfahren gearbeitet werden. Neben der Polymerisation in Substanz sind insbesondere die Verfahren der Lösungspolymerisation und der Emulsionspolymerisation zu nennen, wobei die Lösungspolymerisation bevorzugt ist.

[0022] Die Polymerisation wird vorzugsweise in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Sie kann jedoch auch in alkoholischen Lösungsmitteln, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser vorgenommen werden.

[0023] Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich sowohl thermisch als auch photochemisch (Photoinitiatoren) zerfallende und dabei Radikale bildende Verbindungen.

[0024] Unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren sind Initiatoren mit einer Zerfallstemperatur im Bereich von 20 bis 180°C, insbesondere von 50 bis 90°C, bevorzugt. Beispiele für geeignete thermische Initiatoren sind anorganische Peroxoverbindungen, wie Peroxodisulfate (Ammonium- und vorzugsweise Natriumperoxodisulfat), Peroxosulfate, Percarbonate und Wasserstoffperoxid; organische Peroxoverbindungen, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrate, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid.

[0025] Diese Initiatoren können in Kombination mit reduzierenden Verbindungen als Starter/Regler-Systeme zum Einsatz kommen. Als Beispiele für derartige reduzierende Verbindungen seien phosphorhaltige Verbindungen, wie phosphorige Säure, Hypophosphite und Phosphinate, schwefelhaltige Verbindungen, wie Natriumhydrogensulfid, Natriumsulfid und Natriumformaldehydsulfoxilat, sowie Hydrazin genannt.

[0026] Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind Benzophenon, Acetophenon, Benzoinether, Benzoyldialkylketone und deren Derivate.

[0027] Vorzugsweise werden thermische Initiatoren eingesetzt, wobei anorganische Peroxoverbindungen, insbesondere Natriumperoxodisulfat (Natriumpersulfat), bevorzugt sind. Besonders vorteilhaft kommen die Peroxoverbindungen in Kombination mit schwefelhaltigen Reduktionsmitteln, insbesondere Natriumhydrogensulfid, als Redoxinitiatorsystem zum Einsatz. Bei Verwendung dieses Starter/Regler-Systems werden Copolymere erhalten, die als Endgruppen -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Na<sup>+</sup> und/oder -SO<sub>4</sub><sup>-</sup> Na<sup>+</sup> enthalten und sich durch besondere Reinigungskraft und belagsinhibierende Wirkung auszeichnen.

[0028] Alternativ können auch phosphorhaltige Starter/Regler-Systeme verwendet werden, z. B. Hypophosphite/Phosphinate.

- 5 [0029] Die Mengen Photoinitiator bzw. Starter/Regler-System sind auf die jeweils verwendeten Substanzen abzustimmen. Wird beispielsweise das bevorzugte System Peroxodisulfat/Hydrogensulfit verwendet, so werden üblicherweise 2 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, Peroxodisulfat und in der Regel 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, Hydrogensulfit, jeweils bezogen auf die Monomere (a), (b) und (c), eingesetzt.

- 10 [0030] Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z. B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan. Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf Monomere (a), (b) und (c).

- 15 [0031] Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 80 bis 120°C.

[0032] Die Polymerisation kann unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird sie jedoch in geschlossenem System unter dem sich entwickelnden Eigendruck vorgenommen.

- 20 [0033] Bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere können die Monomere (a), (b) und (c) als solche eingesetzt werden, es können jedoch auch Reaktionsmischungen zum Einsatz kommen, die bei der Herstellung der Monomere (c) anfallen. So kann beispielsweise anstelle von Methoxypolyethylenglykoldimethacrylat das bei der Veresterung von Polyethylenglykolmonomethylether mit einem Überschuß Methacrylsäure anfallende Monomergemisch verwendet werden. Vorteilhaft kann die Veresterung auch in situ im Polymerisationsgemisch durchgeführt werden, indem (1) Acrylsäure, (2) ein Gemisch von Methacrylsäure und Polyethylenglykolmonomethylether und (3) Radikalstarter parallel zusammengegeben werden. Gegebenenfalls kann dabei ein für die Veresterung notwendiger Katalysator, wie

- 25 Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, zusätzlich eingesetzt werden.  
[0034] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere können auch durch polymeranaloge Reaktion, z. B. durch Umsetzung eines Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymers mit Polyalkylenglykolmonoalkylether, hergestellt werden. Bevorzugt ist jedoch die radikalische Copolymerisation der Monomere.

- 30 [0035] Wenn für die Anwendung gewünscht, können die bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden carboxysäuregruppenhaltigen Copolymere anfallenden wäßrigen Lösungen durch Zugabe von Base, insbesondere von Natronlauge, neutralisiert oder teilneutralisiert, d. h. auf einen pH-Wert im Bereich von 4–8, vorzugsweise 4,5–7,5, eingestellt, werden.

[0036] Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere eignen sich hervorragend als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

- 35 [0037] Besonders vorteilhaft können sie in maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden. Sie zeichnen sich dabei vor allem durch ihre belagsinhibierende Wirkung sowohl gegenüber anorganischen als auch organischen Belägen aus. Insbesondere seien Beläge, die durch die übrigen Bestandteile der Reinigerformulierung hervorgerufen werden, wie Beläge von Calcium- und Magnesiumphosphat, Calcium- und Magnesiumsilikat und Calcium- und Magnesiumphosphonat, und Beläge, die aus den Schmutzbestandteilen der Spülflotte stammen, wie Fett-, Eiweiß- und Stärkebeläge, genannt. Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere erhöhen dadurch auch die Reinigungskraft des Geschirrspülmittels. Zusätzlich begünstigen sie bereits in geringen Konzentrationen das Abfließen des Wassers vom Spülgut, so daß der Anteil an Klarspültensiden im Geschirrspülmittel reduziert werden kann. Bei Anwendung der sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymere werden dementsprechend besonders klare Gläser und hochglänzende Metallbesteckteile erhalten, insbesondere auch dann, wenn der Geschirrspüler ohne Regeneriersalz zur Wasserenthärtung betrieben wird. Die sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymere können daher nicht nur in 2in1-Reinigern, sondern auch in 3in1-Reinigern vorteilhaft eingesetzt werden.

- 45 [0038] Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere können direkt in Form der bei der Herstellung anfallenden wäßrigen Lösungen als auch in getrockneter, z. B. durch Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung erhaltener Form zum Einsatz kommen. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel  
50 können dementsprechend in fester oder in flüssiger Form, z. B. als Pulver, Granulate, Extrudate, Tabletten, Flüssigkeiten oder Gele bereitgestellt werden.

#### Beispiele

- 55 A) Herstellung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren

#### Beispiel 1

- 60 [0039] In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler und Dosiervorrichtung wurde eine Mischung von 619 g destilliertem Wasser und 2,2 g phosphoriger Säure unter Stickstoffzufuhr und Rühren auf 100°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden parallel (1) ein Gemisch aus 123,3 g Acrylsäure und 368,5 g destilliertem Wasser, (2) eine Mischung von 18,4 g Natriumperoxodisulfat und 164,6 g destilliertem Wasser, (3) eine Mischung aus 72,0 g Wasser, 49,1 g Methacrylsäure und 166,9 g Methoxypolyethylenglykoldimethacrylat ( $M_w = 1100$ ) und (3) 46 g einer 40 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydrogensulfatlösung kontinuierlich in 5 h zugegeben. Nach zweistündigem Nachrühren bei 100°C wurde  
65 das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 190 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt.

[0040] Es wurde eine leicht gelbliche, klare Lösung eines Copolymers mit einem Feststoffgehalt von 25,7 Gew.-% und einem K-Wert von 27,2 (1 gew.-%ige wäßrige Lösung, 25°C) erhalten.

## Beispiel 2

- [0041] In dem Reaktor aus Beispiel 1 wurde eine Mischung von 221,6 g destilliertem Wasser und 1,1 g phosphoriger Säure unter Stickstoffzufuhr und Rühren auf 100°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden parallel (1) ein Gemisch aus 38,6 g Acrylsäure und 231,0 g destilliertem Wasser, (2) eine Mischung aus 29,6 g Toluol, 27,7 g Methacrylsäure und 116,6 g Methoxypolyethylenglykoldimethacrylat ( $M_w = 1100$ ) und (3) 68,6 g einer 40 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydrogensulfatlösung kontinuierlich in 5 h zugegeben. Parallel dazu wurde in 5,25 h ein Gemisch aus 9,1 g Natriumperoxydisulfat und 82,3 g destilliertem Wasser gegeben. Parallel zu diesen Zuläufen wurde kontinuierlich ein Gemisch von Wasser und Toluol abdestilliert, das Wasser wurde zur Reaktion zurückgeführt (Auskreisen des Toluols).
- [0042] Nach einstündigem Nachrühren bei 100°C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 85 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt.
- [0043] Es wurde eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 28,8 Gew.-% und einem K-Wert von 28,9 (1 gew.-%ige wäßrige Lösung, 25°C) erhalten.

## B) Anwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren in Geschirrspülmitteln

[0044] Zur Prüfung ihrer belagsinhibierenden Wirkung wurden die erhaltenen Copolymere zusammen mit einer Geschirrspülmittelformulierung folgender Zusammensetzung eingesetzt:

50 gew.-% Natriumtripolyphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )

27 Gew.-% Natriumcarbonat

3 Gew.-% Natriumdisilikat ( $x \text{Na}_2\text{O} \cdot y \text{SiO}_2$ ;  $x/y = 2,65$ ; 80%ig)

6 Gew.-% Natriumpercarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ )

2 Gew.-% Tetraacetyldiamin (TAED)

2 Gew.-% schaumarmes nichtionisches Tensid auf der Basis von Fettalkoholalkoxylaten

3 Gew.-% Natriumchlorid

5 Gew.-% Natriumsulfat

2 Gew.-% Polyacrylsäure-Natriumsalz ( $M_w 8000$ )

[0045] Die Prüfung erfolgte bei den folgenden Spülbedingungen ohne Zusatz von Ballastschmutz, wobei weder Klarspüler noch Regeneriersalz eingesetzt wurden:

## Spülbedingungen

Geschirrspüler: Miele G 686 SC

Spülgänge: 2 Spülgänge 55°C Normal (ohne Vorspülen)

Spülgut: Messer (WMF Tafelmesser Berlin, Monoblock) und Faßformglasbecher (Matador, Ruhr Kristall)

Geschirrspülmittel: 21 g

Copolymer: 4,2 g

Klarspültemperatur: 65°C

Wasserhärte: 25°dH

[0046] Die Bewertung des Spülguts erfolgte 18 h nach der Reinigung durch visuelle Abmusterung in einem schwarz lackierten Leuchtkasten mit Halogenspot und Lochblende unter Verwendung einer Notenskala von 10 (sehr gut) bis 1 (sehr schlecht). Die Höchstnote 10 entspricht dabei belags- und tropfenfreien Oberflächen, ab Noten < 5 sind Beläge und Tropfen schon bei normaler Raumbeleuchtung erkennbar, werden also als störend wahrgenommen.

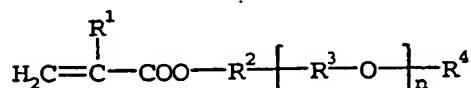
[0047] Die erhaltenen Prüfergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Copolymer aus Bsp.	Bewertung (Note)	
	Messer	Gläser
1	8,0	7,7
2	6,2	7,5
-	4,0	4,0

## Patentansprüche

- Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die
  - 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,
  - 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure und
  - 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

R<sup>3</sup> gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste;

R<sup>4</sup> unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

n 3 bis 50,

statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere 65 bis 85 mol-% der Komponente (a), 10 bis 25 mol-% der Komponente (b) und 5 bis 15 mol-% der Komponente (c) einpolymerisiert enthalten.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere 65 bis 75 mol-% der Komponente (a), 15 bis 25 mol-% der Komponente (b) und 5 bis 10 mol-% der Komponente (c) einpolymerisiert enthalten.

4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere als Komponente (c) ein nichtionisches Monomer der Formel I, in der R<sup>1</sup> Methyl, R<sup>2</sup> eine chemische Bindung, R<sup>3</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl und n 5 bis 40 bedeuten, einpolymerisiert enthalten.

5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere als Komponente (c) ein nichtionisches Monomer der Formel I, in der R<sup>1</sup> Methyl, R<sup>2</sup> eine chemische Bindung, R<sup>3</sup> Ethylen, R<sup>4</sup> Methyl und n 10 bis 30 bedeuten, einpolymerisiert enthalten.

6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere als Endgruppen -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Na<sup>+</sup> und/oder -SO<sub>4</sub><sup>-</sup> Na<sup>+</sup> enthalten.

7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere als belagsinhibierender Zusatz in maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden.

8. Wasch- und Reinigungsmittel, die Copolymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als belagsinhibierenden Zusatz enthalten.